

①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑪ **DE 3739711 A1**

⑤① Int. Cl. 4:
D06L 1/02
D 06 L 1/10
// D06L 1/04

②① Aktenzeichen: P 37 39 711.7
②② Anmeldetag: 24. 11. 87
④③ Offenlegungstag: 8. 6. 89

DE 3739711 A1

⑦① Anmelder:

Chemische Fabrik Kreussler & Co GmbH, 6200
Wiesbaden, DE

⑦④ Vertreter:

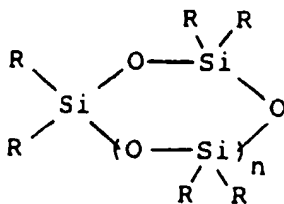
Weber, D., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Seiffert, K.,
Dipl.-Phys., Pat.-Anwälte, 6200 Wiesbaden

⑦② Erfinder:

Hasenclever, Kaspar D., 6204 Taunusstein, DE

⑤④ Verwendung von Polydialkylcyclasiloxanen als Lösemittel für die Chemischreinigung

Polydialkylcyclasiloxane der allgemeinen Formel



worin R eine niedermolekulare Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und n eine ganze Zahl von 1 bis 3 bedeuten, werden als Lösemittel für die Chemischreinigung verwendet.

DE 3739711 A1

Beschreibung

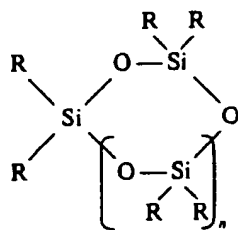
Die Chemischreinigung wird normalerweise mit einem der Lösemittel Tetrachlorethen (Perchlorethylen) oder Trichlortrifluorethan betrieben. Da die Lösemittel für die Bereiche Luft und Wasser umweltgefährdend sind, sind die Chemischreinigungsmaschinen so konstruiert, daß die verwendeten Lösemittel innerhalb der Maschinen durch Destillation regeneriert und aus den Textilien, die mit den Lösemitteln in Kontakt kamen, in einem geschlossenen System aus Verdunstung und Kondensation zurückgewonnen werden.

Trotz dieser Vorsichtsmaßnahmen ist nicht immer auszuschließen, daß mit den gereinigten Textilien kleine Mengen der als Lösemittel verwendeten halogenierten Kohlenwasserstoffe aus den Chemischreinigungsmaschinen gelangen und vom Betriebspersonal oder dem Kunden eingeatmet werden oder über deren Haut in den Körper gelangen. Weitere Probleme können durch Defekte bei der Lagerung, dem Transport oder der Handhabung halogenierter Kohlenwasserstoffe auftreten, aufgrund derer unbeabsichtigt größere Mengen dieser Lösemittel in die Luft oder ins Grundwasser gehen können. Infolge der hohen Flüchtigkeit dieser Lösemittel, wie Perchlorethylen, bestehen physiologische Risiken nicht nur für die in Chemischreinigungen arbeitenden Menschen selbst, sondern auch für die Nachbarschaft solcher Betriebe. Auch besteht die Gefahr von Kontaminationen lipophiler Lebensmittel durch Perchlorethylenreste in der Luft.

Die Problematik verstärkte sich in jüngster Zeit, da man feststellte, daß halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Perchlorethylen, möglicherweise krebserregend sind, die Leber, Niere oder das Nervensystem schädigen und das Atemzentrum lähmen können.

Die der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe bestand somit darin, Lösemittel für die Chemischreinigung zu finden, die in üblichen Chemischreinigungsverfahren anstelle von halogenierten Kohlenwasserstoffen eingesetzt werden können und physiologisch möglichst ungefährlich sind.

Erfindungsgemäß verwendet man als Lösemittel für die Chemischreinigung Polydialkylcyclasiloxane der allgemeinen Formel



worin R eine niedermolekulare Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und n eine ganze Zahl von 1 bis 3 bedeuten.

Diese Polydialkylcyclasiloxane sind als Ersatzstoff für Perchlorethylen und andere halogenierte Kohlenwasserstoffe in der Chemischreinigung brauchbar, da sie günstige Siedepunkte für die anschließende Destillation besitzen und physiologisch unbedenklich und umweltfreundlich sind. Sie sind frei von Halogenatomen im Molekül, besitzen einen hohen Flammpunkt, um die Gefahr von Explosionen zu vermeiden, haben einen niedrigen Siedepunkt, um die an den Gebrauch anschließende Destillation zu erleichtern und besitzen eine dem Wasser ähnliche Dichte.

Besonders günstig für die erfindungsgemäße Verwendung sind Polydialkylcyclasiloxane, bei denen in der obigen Formel R eine Methylgruppe bedeutet. Weiterhin sind jene Polydialkylcyclasiloxane besonders günstig, bei denen $n = 2$ ist, die also vier Siliciumatome im Ring besitzen. Octamethylcyclotetrasiloxan mit einer Dichte von 0,96, einem Siedepunkt von 172°C, einem Stockpunkt von 12°C und einem Flammpunkt von 55°C ist das bevorzugte Lösemittel für die Verwendung nach der Erfindung. Hexamethylcyclotrisiloxan mit einer Dichte von 0,96, einem Siedepunkt von 134°C, einem Stockpunkt von 64°C und einem Flammpunkt von 34°C sowie Decamethylcyclopentasiloxan mit einer Dichte von 0,96, einem Siedepunkt von 205°C, einem Stockpunkt von 7°C und einem Flammpunkt von 76°C sind jedoch auch verwendbar.

Überraschenderweise erwies sich die geringe Dichtedifferenz zu Wasser als nicht nachteilig, sondern als vorteilhaft zur Steigerung der Reinigungswirkung. Vorzugsweise werden die Polydialkylcyclasiloxane der obigen Formel erfindungsgemäß im Gemisch mit 0,1 bis 30, besonders im Gemisch mit 5 bis 30 Gew.-% Wasser verwendet. Weiterhin ist es günstig, den Polydialkylcyclasiloxanen 0,1 bis 5, vorzugsweise 1 bis 3 Gew.-% eines oder mehrerer anionischer, nichtionischer oder kationischer Tenside zuzusetzen.

Bei der Verwendung nach der Erfindung werden die zu reinigenden Textilien mit den erfindungsgemäß verwendeten Lösemitteln vollständig durchtränkt oder von diesen durchflutet oder in ihnen mechanisch bewegt. Das durch die Verwendung verunreinigte Lösemittel wird dann durch Destillation und/oder Filtration oder Adsorption zur erneuten Verwendung regeneriert.

Für die Regenerierung muß der Wassergehalt nach der Destillation von dem Polydialkylcyclasiloxan abgetrennt werden, bevor letzteres zur Wiederverwendung rückgeführt werden kann. Die üblicherweise verwendeten Schwerkraftabscheider sind aufgrund der geringen Dichtedifferenz zu Wasser nicht brauchbar. Daher ist es zweckmäßig, zur Abtrennung des Wassers vom Lösemittel nach der Destillation das Wasser an mehrwertigen Alkoholen oder Polyglycolen, wie Glycerin, oder in Salzlösungen zu absorbieren. Beispielsweise führt man das wasserhaltige Destillat des Polydialkylcyclasiloxans durch eine Vorlage mit Glycerin, in welcher das Polydialkylcyclasiloxan vollständig entwässert wird.

Wenn man nach einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ein Tensid oder Tensidgemisch zusetzt, verwendet man günstigerweise als Reinigungsverstärker ein kationisches Tensid. Besonders bevorzugt sind dabei als kationische Tenside quaternäre Ammoniumsalze vom Typ der Difettalkyldimethylammoniumsalze, Fettalkylbenzyltrimethylammoniumsalze oder Triammoniumsalze der Citronensäure oder Tricarbaldehydsäure. Diese Reinigungsverstärker sind in den DE-PS 31 11 158 und 31 11 149 beschrieben.

Die chemische Konstitution dieser hier besonders günstigen Reinigungsverstärker läßt sich gemäß Patentanspruch 1 der DE-PS 31 11 158 definieren. Auf diese Definition wird hier Bezug genommen.

Die folgenden Beispiele dienen der weiteren Erläuterung der Erfindung. Zu Vergleichszwecken wurden unter gleichartigen Versuchsbedingungen Textilien mit Wasser, Perchlorethylen, Octamethylcyclotetrasiloxan bzw. Decamethylcyclopentasiloxan behandelt. Die behandelten Textilien waren Gewebe und Wirkwaren aus Wolle, Baumwolle, Polyamid, Polyester, Polyacrylnitril sowie aus Mischungen von Polyester und Baumwolle, Polyester und Wolle sowie Wolle und Polyacrylnitril, die ungefärbt oder gefärbt waren. Die Behandlung erfolgte in einer Labor-Reinigungsmaschine (Wacker-Faß) mit 8 l Trommelinhalt und 30 cm Trommeldurchmesser. Die Behandlungsbedingungen waren folgende:

Beispiel 1

Trommelbeladung	400 g Textilien
Lösemittelmenge	2000 ml
Trommeldrehzahl	60 l/min
Behandlungsdauer	15 min
Behandlungstemperatur	30°C
Trocknung (Umlufttrockenschrank)	70°C
Lösemittelregenerierung, Destillation	

Zur Quantifizierung des Flächenverlustes (Einlaufen) wurde Krumpfgewebe des Internationalen Wollsekretariats (IWS-Gewebe) eingesetzt, der Flächenverlust wurde durch Maßveränderung vor/nach der Behandlung ermittelt.

Die in Wasser behandelten Gewebe aus Naturfasern und Naturfasermischungen waren nach der Behandlung knautschig und eingelaufen.

Die in Perchlorethylen sowie in Octamethylcyclotetrasiloxan oder Decamethylcyclopentasiloxan behandelten Gewebe waren glatt und wiesen optisch keine Maßveränderung auf. Angriffe auf Färbungen waren nicht festzustellen. Während die mit Perchlorethylen behandelten Stoffe sich hart und spröde anfühlten und die in Wasser behandelte Baumwolle steif und bockig war, waren die in Octamethylcyclotetrasiloxan bzw. Decamethylcyclopentasiloxan behandelten Stoffe angenehm weich und geschmeidig. Die Flächenverluste (IWS-Gewebe) waren folgende:

Wasser	14,6%
Perchlorethylen	1,2%
Octamethylcyclotetrasiloxan	0,8%
Decamethylcyclopentasiloxan	0,9%

Beispiel 2

Nach der in Beispiel 1 beschriebenen Methode und unter den dort aufgeführten Bedingungen wurden künstlich angeschmutzte Testgewebe "Löffler-Gewebe" einerseits mit Perchlorethylen und andererseits mit Octamethylcyclotetrasiloxan behandelt. Als "Reinigungswirkung" wurde die photometrisch meßbare Aufhellung der aus Eisenoxid und Ruß bestehende Anschmutzung definiert. Als "Vergrauung" wurde die meßbare Weißgradminderung von ursprünglichen weißen Testgeweben, die der gleichen Prüfcharge zugesetzt wurden, definiert.

Als Reinigungsflüssigkeit wurden folgende verwendet:

Perchlorethylen
 Perchlorethylen + 0,5% handelsüblicher anionischer/nichtionogener Reinigungsverstärker (CLIP COMBI)
 Octamethylcyclotetrasiloxan
 Octamethylcyclotetrasiloxan + 0,5% handelsüblicher anionischer/nichtionogener Reinigungsverstärker (CLIP COMBI)
 Octamethylcyclotetrasiloxan + 0,5% CLIP COMBI + 10% Wasser

Ergebnis	% Aufhellung	% Vergrauung
Perchlorethylen	16,5%	5,3%
Per + CLIP COMBI	24,8%	1,1%
Octamethylcyclotetrasiloxan	14,6%	5,9%
Octamethylcyclotetrasiloxan + CLIP COMBI	18,4%	4,6%
Octamethylcyclotetrasiloxan + CLIP COMBI + 10% Wasser	47,7%	2,7%

Wenn auch reines Octamethylcyclotetrasiloxan eine etwas geringere Reinigungswirkung als Perchlorethylen besitzt, zeigt sich doch eine erhebliche Wirkungssteigerung bei Zusatz von Wasser.

Beispiel 3

Zur Ermittlung des Destillationsverhaltens und der Destillationsstabilität in Anwesenheit von Wasser, das entweder als Konditionierfeuchtigkeit aus Naturfasertextilien oder als Zusatz zur Verbesserung der Reinigungswirkung während der Destillation vorliegen kann, wurde in einer Destillationsapparat Octamethyltetrasiloxan bzw. Hexamethylcyclotrisiloxan jeweils mit 1% anionischem bzw. 1% kationischem handelsüblichem Reinigungsverstärker und 10% Wasser versetzt. Die Mischungen wurden 40 h lang diskontinuierlich (Soxhlet) im Kreislauf destilliert, indem das Destillat jeweils wieder dem Destillierbehälter zugeführt wurde.

Es wurde die pH-Wert-Veränderung des mitdestillierenden Wassers sowie die Brechungsindex-Veränderung des Cyclosiloxane beurteilt.

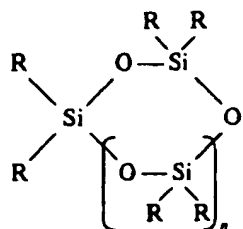
Nach 40 h Destillationsdauer war keine Veränderung des Brechungsindex eingetreten, doch zeigte sich beim pH-Wert des mitdestillierenden Wassers eine Veränderung von 7,1 auf 6,2 bei der Probe, in der kationischer Reinigungsverstärker verwendet wurde.

In einem zweiten Versuch wurde geprüft, wie das mitdestillierende Wasser auf einfache Weise vom Cyclosiloxan getrennt werden kann, da bei normaler Destillation eine relativ lange stabil bleibende grobe Dispersion anfällt, die aufgrund der geringen Dichtedifferenzen erst nach langer Zeit trennt.

Das Destillat wurde daher eine hygroskopische Flüssigkeit hoher Dichte (Glycerin oder Magnesiumchloridlösung) geleitet, in welcher das Wasser absorptiv entfernt wurde, so daß das Destillat klar und wasserfrei wurde.

Patentansprüche

1. Verwendung von Polydialkylcyclasiloxanen der allgemeinen Formel



worin R eine niedermolekulare Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und n eine ganze Zahl von 1 bis 3 bedeutet, als Lösemittel für die Chemischreinigung.

2. Verwendung von Polydialkylcyclasiloxanen nach Anspruch 1, worin R die Methylgruppe bedeutet.

3. Verwendung von Polydialkylcyclasiloxanen nach Anspruch 1 oder 2, worin n 2 bedeutet.

4. Verwendung von Polydialkylcyclasiloxanen mit einem Wassergehalt von 0,1 bis 30, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-% nach einem der Ansprüche 1 bis 3.

5. Verwendung von Polydialkylcyclasiloxanen mit einem Gehalt von 0,1 bis 5, vorzugsweise 1 bis 3 Gew.-% wenigstens eines anionischen, nichtionischen und/oder kationischen Tensids nach einem der Ansprüche 1 bis 4.

6. Verwendung von Polydialkylcyclasiloxanen nach Anspruch 4 oder 5 unter Destillation der gebrauchten Polydialkylcyclasiloxane und anschließende Abtrennung des Wassers durch Absorption an wenigstens einen mehrwertigen Alkohol oder Polyglycol oder in einer Salzlösung sowie Rückführung der so gereinigten Polydialkylcyclasiloxane zur Wiederverwendung.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.